

Jc882 U.S. PTO
09/644605

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 JUIN 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

24.08.99

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9910769

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

99

DATE DE DÉPÔT

31 AOUT 1999

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen

☒ demande initiale

☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

références du correspondant

téléphone

FA/SH

01 47.52.68.67

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE PRODUCTION D'HUILES AYANT UN INDICE DE VISCOSITE ELEVE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

Forme juridique

Organisme Professionnel

Nationalité (s) française

Adresse (s) complète (s)

Pays

1 & 4 Avenue de Bois Préau 92500 RUEIL MALMAISON

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

A. ELMALEH

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 10 769

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE PRODUCTION D'HUILES AYANT UN INDICE DE VISCOSITE ELEVE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Alfred ELMALEH
Chef Du Département Brevets
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1 & 4, Avenue de Bois Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BRIOT Patrick
Chemin de la Marolière
38260 POMMIER DE BEAUREPAIRE France

GUERET Christophe
43, grande rue de la Plaine
69560 ST ROMAN EN GAL France

HIPEAUX Jean-Claude
22, rue de la Fraternité
92700 COLOMBES France

BENAZZI Eric
44, rue le Val Sablons
78400 CHATOU France

MARION Pierre
15D, allée d'Honneur
92230 SCEAU France

BILLON Alain
24, Bd d'Angleterre
78110 LE VESINET France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Rueil, le 23 août 1999

DEPARTEMENT BREVETS

A. ELMALEH
Chef du Département Brevets

La présente invention a pour objet un procédé d'obtention d'huiles ayant des indices de viscosité élevés, et plus particulièrement des indices de viscosité supérieurs à environ 100, à partir d'une charge contenant des constituants de points d'ébullition supérieurs à 300°C. Le procédé est un enchaînement d'opérations, permettant la récupération d'un résidu huileux qui
5 est en partie fractionné par diffusion thermique, en différentes huiles de compositions et d'indices de viscosité différents.

L'utilisation de moteurs performants nécessitent des huiles d'indices de viscosité de plus en plus élevés. Les spécifications sur les indices sont à présent compris entre 95 et 100.

10

Le brevet WO 97/18278 décrit un procédé de production d'huile lubrifiante déparaffinée, comprenant au moins une zone d'hydrocraquage, au moins une zone de déparaffinage et au moins une zone d'hydrorafinage. La charge hydrocarbonée comprend des gasoils de première distillation sous vide, des raffinats déasphaltés ou un mélange de deux de ces coupes. Des
15 charges craquées peuvent également être ajoutées à la charge initiale mais en quantité n'excédant pas 20 %, dû à leur teneur en aromatiques élevée et leur teneur en hydrogène faible.

Le brevet US 4,975,177 décrit un procédé en trois étapes successives, de production de
20 lubrifiant d'indice de viscosité d'au moins 130 et de point d'écoulement inférieur à 5°F, (-15°C) comprenant une étape de déparaffinage à partir d'une charge pétrolière pour former une charge riche en paraffine contenant au moins 50 % en masse de paraffine et ayant un point d'ébullition supérieur à 650°F (343°C), une étape de déparaffinage catalytique par isomérisation de l'effluent obtenu à l'étape a), à haute pression, en présence d'hydrogène et
25 d'un catalyseur contenant une zéolithe bêta et une fonction hydro-déshydrogénante, en vue d'isomériser les n-paraffines en iso-paraffines, ainsi qu'une étape de déparaffinage sélectif, en présence d'un catalyseur à base de zéolithe ayant un indice de contrainte d'au moins 8. La présence d'hydrogène dans la deuxième étape, permet de maintenir l'activité du catalyseur et de favoriser les différentes étapes du mécanisme d'isomérisation. L'isomérisation entraîne
30 ensuite l'hydrogénation et la déshydrogénation de la charge paraffinée.

Le brevet FR 2 600 669 de la demanderesse décrit un procédé d'hydrocraquage en trois étapes successives destiné à la production de distillats moyens (essence, kérosène et gazole), qui

C 106 65/12

permet de recueillir des fractions selon leurs points d'ébullition. Ainsi, les fractions de points d'ébullition inférieurs à 375°C sont récupérées et celles de points d'ébullition supérieurs à 375°C, sont recyclées. Or, la présente demande est basée sur la récupération de fractions huileuses selon leurs indices de viscosité. D'autre part, elle permet de récupérer, non seulement
5 des distillats moyens mais encore un produit de fond de colonne contenant essentiellement des huiles de composition et d'indices de viscosité différents.

L'objet de l'invention est la production d'huiles d'indices de viscosité élevés, de préférence supérieurs à environ 100, et de manière encore plus préférée supérieurs à environ 140, par
10 traitement direct de fractions pétrolières. Un des avantages de l'invention est l'obtention d'huiles de compositions différentes. Ainsi, le raffineur a le choix entre récupérer les huiles ou les recycler, selon l'indice de viscosité limite qu'il s'est fixé.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé de production d'huiles ayant un indice
15 de viscosité élevé, et s'applique à une charge contenant des constituants de points d'ébullition supérieurs à 300°C.

Les charges utilisées dans le cadre de la présente invention sont des fractions pétrolières de points d'ébullition supérieurs à 300°C, habituellement compris entre environ 300 et 650°C, de préférence entre environ 350 et 550°C. Ces charges sont d'origines diverses. A titre d'exemple
20 non limitatif, lesdites charges proviennent soit de distillats de pétrole brut, soit d'effluents issus d'unités de conversion comme par exemple, d'unités de craquage catalytique en lit fluidisé, d'hydrocraquage ou d'hydrotraitement en lit bouillonnant.

Ces charges contiennent principalement des composés aromatiques, naphténiques et
25 paraffiniques. Elles sont caractérisées par des viscosités cinématiques définies, selon des normes standards à 40 et 100°C. La viscosité cinématique à 40°C est habituellement comprise entre environ 40 et 500 millimètres carrés par seconde (mm^2/s), le plus souvent entre environ 40 et 300 mm^2/s et la viscosité cinématique à 100°C, est généralement comprise entre environ 2 et 40 mm^2/s , le plus souvent entre environ 5 et 15 mm^2/s à 15°C. Les charges ont une densité
30 habituellement comprise entre environ 0,89 et 0,98, le plus souvent entre environ 0,91 et 0,97 à 15°C.

- Le procédé selon l'invention est un procédé de production d'huiles ayant un indice de viscosité élevé, à partir d'une charge contenant des constituants de points d'ébullition supérieurs à environ 300°C. Il comprend une étape a) dans laquelle on fait réagir de l'hydrogène avec la charge ou avec un mélange de la charge avec au moins une fraction d'un courant de recyclage de l'étape c), en présence d'un catalyseur comprenant au moins une matrice amorphe non zéolithique et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et/ou au moins un métal du groupe VI.B, une étape b) dans laquelle on fractionne au moins une partie de l'effluent obtenu à l'étape a) de façon à séparer au moins un résidu d'huiles renfermant en majorité, des constituants ayant des indices de viscosité plus élevés que celui de la charge, et une étape c) dans laquelle on fractionne par diffusion thermique au moins une partie du résidu d'huiles obtenu à l'étape b) en fractions d'huiles ayant des indices de viscosité élevés. Ledit procédé permet de séparer les huiles selon leur indice de viscosité.
- 15 Dans l'étape a), la charge est convertie en au moins un effluent contenant en majorité du kérosène, de l'essence, du gazole et des huiles.

Le catalyseur de la première étape peut être sous forme de billes, mais il est le plus souvent sous forme d'extrudé. La fonction hydro-déshydrogénante dudit catalyseur est assurée par le métal ou composé de métal choisi dans le groupe formé par les métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments (nickel et cobalt notamment), et les métaux du groupe VI.B (molybdène et tungstène notamment). Il est également possible d'associer au moins un métal du groupe VIII (nickel et/ou cobalt) avec au moins un métal du groupe VI.B (molybdène et/ou tungstène).

25

On exprime la concentration totale des éléments des groupes VIII et VI.B par leur concentration en oxydes de métaux. Ainsi, la concentration des oxydes de métaux du groupe VIII est habituellement comprise entre environ 0,5 et 10 % en masse et de préférence entre environ 1 et 7 % en masse. La concentration des oxydes de métaux du groupe VI.B est habituellement comprise entre environ 1 et 30 % en masse, et de préférence entre environ 5 et 20 % en masse. La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI.B et VIII est habituellement comprise entre environ 5 et 40 % en masse, et le plus souvent entre environ 7 et 30 % en masse.

30

Le rapport massique exprimé en oxydes métalliques entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général d'environ 20 à 1 et le plus souvent d'environ 10 à 2.

- 5 La matrice du catalyseur de l'étape a) est habituellement choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux. De préférence, on utilise une matrice d'alumine γ ou η . La matrice peut également contenir des oxydes choisis dans le groupe formé par l'oxyde de bore, la zircone, l'oxyde de titane et l'anhydride phosphorique. Le plus souvent, la matrice est dopée avec du
- 10 phosphore et éventuellement du bore. La présence de phosphore dans le catalyseur permet d'une part de faciliter la préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et d'autre part, d'améliorer l'acidité et l'activité d'hydrogénation du catalyseur. La concentration en anhydride phosphorique P_2O_5 est habituellement inférieure à environ 20 % en masse le plus souvent inférieure à environ 10 % et de manière encore plus
- 15 préférée inférieure à environ 1 % en masse. La concentration en trioxyde de bore B_2O_3 est habituellement inférieure à environ 10 % en masse.

L'hydrogène utilisé dans l'étape a) du procédé selon l'invention, sert essentiellement à hydrogéner les composés aromatiques contenus dans la charge.

20

- Le catalyseur de l'étape a) favorise l'hydrogénation par rapport au craquage. Il permet l'ouverture des cycles naphténiques et l'hydrogénation des composés aromatiques, en vue de réduire la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques condensés. Cette réduction se traduit par une baisse de la densité de l'effluent, ainsi qu'une augmentation de sa teneur en
- 25 carbones paraffiniques et de son indice de viscosité. De plus, la majeure partie des produits azotés contenus dans la charge sont également transformés. Le catalyseur de l'étape a) permet de favoriser la transformation des composés soufrés en hydrogène sulfuré et des composés azotés sous forme d'ammoniac. La conversion de la charge reste limitée. Le plus souvent, elle reste inférieure ou égale à environ 50 % en masse, dans l'étape a) du procédé de l'invention.

30

L'effluent obtenu à l'étape a) peut être fractionné dans au moins un séparateur, en au moins un effluent gazeux, et en au moins un effluent liquide. L'effluent gazeux contient principalement de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniac et des hydrocarbures légers de 1 à 4 atomes de carbone.

Le plus souvent, la séparation nécessite un séparateur haute pression, permettant d'éliminer l'effluent gazeux qui est évacué. Les hydrocarbures légers qui sont récupérés, peuvent être utilisés dans le réseau fuel-gaz.

- 5 L'étape a) peut être suivie d'une étape d) d'hydrocraquage, qui met en contact au moins une partie de l'effluent total obtenu à l'étape a) ou une partie de l'effluent liquide obtenu après fractionnement, avec de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur comprenant au moins une zéolithe, au moins une matrice, et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments et/ou au moins un métal du groupe VI.B, ledit métal
- 10 ayant une fonction hydro-déshydrogénante. Cette étape d) permet d'améliorer l'indice de viscosité du résidu d'huiles par rapport à celui obtenu en absence de l'étape d). L'étape d) est réalisée lorsque le raffineur désire obtenir des indices de viscosité très élevés.

Un fractionnement peut être envisagé sur l'effluent issu de l'étape d). La procédure de

15 séparation est identique à celle réalisée sur l'effluent obtenu à l'étape a). L'effluent obtenu à l'étape d) peut être ainsi fractionné en au moins un effluent gazeux et au moins un effluent liquide. D'une manière générale, le fractionnement peut être effectué en sortie de l'étape a), et/ou en sortie de l'étape d). De préférence, le fractionnement a lieu en sortie de l'étape d) ou en sortie de l'étape a) quand l'étape d) n'est pas effectuée.

20

La zéolithe du catalyseur de l'étape d) est le plus souvent une zéolithe acide HY caractérisée par les spécifications suivantes : un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ habituellement compris entre environ 8 et 70 et de préférence entre environ 12 et 40; une teneur en sodium généralement inférieure à environ 0,15 % en masse, déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un

25 paramètre cristallin noté a, de la maille élémentaire habituellement compris entre environ 24,55. 10^{-10} mètres (m) et 24,24. 10^{-10} m, de préférence entre environ 24,38. 10^{-10} et 24,26. 10^{-10} m, une capacité C_{Na} de reprise en ions sodium, exprimée en grammes (g) de sodium par 100 g de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, généralement supérieure à environ 0,85; une

30 surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. habituellement supérieure à environ 400 m^2/g (mètre-carré par gramme) et de préférence supérieure à environ 550 m^2/g ; une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 346,63 Pa), généralement supérieure à environ 6 % en masse; une répartition poreuse comprenant habituellement entre environ 1 et 20 %, de préférence entre environ 3 et 15 % du volume

poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre environ $20 \cdot 10^{-10}$ et $80 \cdot 10^{-10}$ m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à $20 \cdot 10^{-10}$ m.

La zéolithe peut éventuellement être dopée par des éléments métalliques comme par exemple, les métaux de la famille des terres rares, notamment le lanthane et le cérium, ou des métaux nobles ou non nobles du groupe VIII de la classification périodique des éléments, comme le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le fer et d'autres métaux comme le manganèse, le zinc, le magnésium.

10 La teneur pondérale en zéolithe est habituellement comprise entre environ 2 et 80% et de préférence entre environ 3 et 50% par rapport au catalyseur final employé à l'étape d).

La matrice du catalyseur de l'étape d) est un support choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le zircon, l'oxyde de titane, l'argile, ces composés étant utilisés seuls ou en mélanges. De manière préférée, on utilise un support d'alumine.

La fonction hydro-déshydrogénante est assurée par une combinaison de métaux des groupes VI.B (molybdène et/ou tungstène, notamment) et VIII (cobalt et/ou nickel, notamment) de la classification périodique des éléments. Le catalyseur peut contenir avantageusement du phosphore, pour les raisons précédemment citées au niveau du catalyseur de l'étape a).

La concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI.B. et VIII est habituellement comprise entre environ 1 et 40 % en masse et de préférence entre environ 3 et 30 % en masse. Le rapport massique exprimé en oxydes métalliques, entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est en général compris entre environ 20 et 1,25 et de préférence compris entre environ 10 et 2. La concentration en oxydes de phosphore est habituellement inférieure à environ 15 % en masse et de préférence inférieure à environ 10 % en masse.

30

Le catalyseur de l'étape d) à base de zéolithe est plus actif que le catalyseur de l'étape a). Ainsi, le taux de conversion de l'étape d) est plus élevé que celui de la première étape. La teneur en pourcentage de carbones aromatiques est réduite et celle en pourcentage de carbones

paraffiniques augmente, ce qui a pour effet d'améliorer l'indice de viscosité de l'effluent obtenu à l'étape d) par rapport à celui obtenu à l'étape a). Le catalyseur de l'étape d) est beaucoup plus sensible aux poisons que celui de la première étape. Il travaille uniquement sur des courants de recyclage, sur des effluents totaux obtenus à l'étape a) ou sur des effluents liquides issus d'un fractionnement des produits sortant de l'étape a).

On peut en recyclant au moins en partie les fractions non converties récupérées à l'étape a) ou d). Lesdites fractions ont des points d'ébullition identiques à celui de la charge mais des propriétés chimiques différentes. Le recyclage s'effectue soit au niveau de l'étape a), soit au niveau de l'étape d), soit partiellement dans ces deux étapes.

L'étape b) du procédé selon l'invention est une étape de fractionnement d'au moins une partie de l'effluent obtenu à l'étape a) ou à l'étape d), de façon à séparer au moins un résidu d'huiles renfermant en majorité, des constituants ayant des indices de viscosité plus élevés que celui de la charge. Le fractionnement est de préférence une distillation.

L'étape c) du procédé selon l'invention est une étape de fractionnement par diffusion thermique d'au moins une partie du résidu d'huiles obtenu à l'étape b) en fractions d'huiles ayant des indices de viscosité élevés, de préférence supérieurs à environ 100 et de manière encore plus préférée supérieurs à environ 140. Les huiles sont séparées selon leur indice de viscosité, c'est-à-dire selon leur composition en carbones aromatiques, naphthéniques et paraffiniques.

Selon l'indice de viscosité des fractions obtenues à l'étape c), lesdites fractions sont soit recyclées, soit récupérées. Le choix entre le recyclage ou la récupération de ces fractions est laissé au raffineur. D'une façon particulière, les fractions ayant des indices de viscosité supérieurs à environ 140 sont récupérées. Ces fractions sont riches en carbones paraffiniques. Les fractions dont l'indice de viscosité est faible, de préférence inférieur à environ 100, constituent des courants de recyclage de l'étape c). Ce recyclage est effectué soit au niveau de l'étape a), soit au niveau de l'étape d), soit partiellement dans ces deux étapes. Ces fractions sont généralement riches en carbones aromatiques et pauvres en carbones paraffiniques.

Dans le cas où le deparaffinage est effectué catalytiquement, on pourra employer des catalyseurs comportant au moins une zéolithe et une fonction hydro-déshydrogénante.

De manière préférée, la fonction acide est assurée par au moins un tamis moléculaire dont le système microporeux présente au moins un type principal de canaux dont les ouvertures sont
 5 formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T. Les atomes T sont les atomes tétraédriques constitutifs du tamis moléculaire et peuvent être au moins un des éléments contenus dans l'ensemble suivant des atomes (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga). Dans les anneaux constitutifs des ouvertures de canaux, les atomes T, définis précédemment, alternent avec un
 10 nombre égal d'atomes d'oxygène. Il est donc équivalent de dire que les ouvertures sont formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes d'oxygène ou formées d'anneaux qui contiennent 10 ou 9 atomes T.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage peut aussi comporter d'autres types de canaux mais dont les ouvertures sont formées d'anneaux qui
 15 contiennent moins de 10 atomes T ou atomes d'oxygène.

Le tamis moléculaire entrant dans la composition du catalyseur possède en outre une largeur de pont, distance entre deux ouvertures de pores, telle que définie précédemment, qui est d'au plus 0,75 nm ($1\text{nm}=10^{-9}$) de préférence comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière encore
 20 plus préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm.

La demanderesse a en effet découvert que l'un des facteurs déterminant pour l'obtention de bonnes performances catalytiques dans la troisième étape (étape d'hydrodéparaffinage) est l'utilisation de tamis moléculaires ayant une largeur de pont d'au plus 0,75 nm, de préférence
 25 comprise entre 0,50 nm et 0,75 nm, de manière préférée entre 0,52 nm et 0,73 nm.

La mesure de largeur de pont est réalisée en utilisant un outil de graphisme et de modélisation moléculaire tel que Hyperchem ou Biosym, qui permet de construire la surface des tamis moléculaires en question et, en tenant compte des rayons ioniques des éléments présents dans
 30 la charpente du tamis, de mesurer la largeur de pont.

Le catalyseur convenant pour ce procédé est caractérisé par un test catalytique dit test standard de transformation du n-décane pur qui est réalisé sous une pression partielle de 450

kPa d'hydrogène et une pression partielle de n-C₁₀ de 1,2 kPa soit une pression totale de 51,2 kPa en lit fixe et avec un débit de n-C₁₀ constant de 9,5 ml/h, un débit total de 3,6 l/h et une masse de catalyseur de 0,2 g. La réaction est réalisée en flux descendant. Le taux de conversion est réglé par la température à laquelle se déroule la réaction. Le catalyseur soumis
5 au dit test est constitué de zéolithe pure pastillée et de 0,5 % masse de platine.

Le n-décane en présence du tamis moléculaire et d'une fonction hydrodéshydrogénante va subir des réactions d'hydroisomérisation qui vont produire des produits isomérisés à 10 atomes de carbone, et des réactions d'hydrocraquage conduisant à la formation de produits contenant
10 moins de 10 atomes de carbone.

Dans ces conditions, un tamis moléculaire utilisé dans l'étape d'hydrodéparaffinage selon l'invention doit présenter les caractéristiques physico-chimiques décrites ci-dessus et conduire, pour un rendement en produits isomérisés du n-C₁₀ de l'ordre de 5 % masse (le taux de
15 conversion est réglé par la température), à un rapport 2-méthylnonane/5-méthylnonane supérieur à 5 et de préférence supérieur à 7.

L'utilisation de tamis moléculaires ainsi sélectionnés, dans les conditions décrites ci-dessus, parmi les nombreux tamis moléculaires existants déjà, permet notamment la production de
20 produits à faible point d'écoulement et haut indice de viscosité avec bons rendements dans le cadre du procédé selon l'invention.

Les tamis moléculaires pouvant entrer dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage catalytique sont, à titre d'exemples, les zéolithes suivantes : Ferrierite, NU-10, EU-13, EU-1 et
25 les zéolithes de même type structural.

De préférence, les tamis moléculaires entrant dans la composition du catalyseur d'hydrodéparaffinage sont compris dans l'ensemble formé par la ferrierite et la zéolithe EU-1.

30 La teneur massique en tamis moléculaire dans le catalyseur d'hydrodéparaffinage est comprise entre 1 et 90 %, de préférence entre 5 et 90 % et de manière encore plus préférée entre 10 et 85 %.

Les matrices utilisées pour réaliser la mise en forme du catalyseur sont à titre d'exemples et de façon non limitative, les gels d'alumine, les alumines, la magnésie, les silice-alumines amorphes, et leurs mélanges. Des techniques telles que l'extrusion, le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées pour réaliser l'opération de mise en forme.

5

Le catalyseur comporte aussi une fonction hydro-déshydrogénante assurée, par exemple, par au moins un élément du groupe VIII et de préférence au moins un élément compris dans l'ensemble formé par le platine et le palladium. La teneur massique en métal non noble du groupe VIII, par rapport au catalyseur final, est comprise entre 1 et 40 % de préférence entre 10 et 30 %. Dans ce cas, le métal non noble est souvent associé à au moins un métal du groupe VIB (Mo et W préférés). S'il s'agit d'au moins un métal noble du groupe VIII, la teneur massique par rapport au catalyseur final, est inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 % et de manière encore plus préférée inférieure à 1,5 %.

15 Dans le cas de l'utilisation de métaux nobles du groupe VIII, le platine et/ou le palladium sont de préférence localisés sur la matrice, définie comme ci-dessus.

Le catalyseur d'hydrodéparaffinage selon l'invention peut en outre contenir de 0 à 20 %, de préférence de 0 à 10 % masse (exprimées en oxydes) phosphore. La combinaison de métal (aux) du groupe VI B et/ou de métal (aux) du groupe VIII avec le phosphore est particulièrement avantageux.

Un déparaffinage peut être effectué, soit sur le résidu d'huiles avant l'étape c) de fractionnement par diffusion thermique, soit sur les fractions non recyclées soutirées à l'étape c). L'opération de déparaffinage peut employer un catalyseur contenant au moins une zéolithe ou un solvant. Les paraffines obtenues à l'issue du déparaffinage au solvant, peuvent être recyclées soit au niveau de l'étape a) soit au niveau de l'étape d) soit partiellement dans ces deux étapes. De préférence, on effectue un déparaffinage au solvant. Ledit solvant est chauffé avec le produit à déparaffiner puis refroidi et enfin filtré, en vue d'enlever les paraffines linéaires lourdes. Le plus souvent, on utilise la méthyl-éthyl-cétone ou la méthyl-isobutyl-cétone comme solvant.

Les conditions opératoires de l'étape a) et de l'étape d) du procédé selon l'invention peuvent être identiques ou différentes. Dans ces deux étapes, la pression absolue est habituellement comprise entre environ 2 et 35 MPa, de préférence entre environ 5 et 25 MPa, la température est généralement comprise entre environ 300 et 550°C, de préférence entre 320 et 450 °C, la
 5 vitesse spatiale horaire est habituellement comprise entre environ 0,01 et 10 h⁻¹, de préférence entre environ 0,01 et 5 h⁻¹. Ces étapes sont réalisées en présence d'hydrogène. Le rapport H₂/HC est habituellement compris entre environ 50 et 5000 Nm³/m³, de préférence entre environ 300 et 3000 Nm³/m³ (normaux mètre-cube /mètre-cube, normaux signifiant conditions normales d'une pression de 0,1 MPa et d'une température de 25°C).

10

L'étape c) du procédé selon l'invention est effectuée dans au moins une colonne de diffusion thermique d'une hauteur habituellement comprise entre environ 0,5 et 30 mètres (m), de préférence entre environ 0,5 et 20 m. La colonne comprend deux tubes placés l'un dans l'autre. L'espace compris entre les deux tubes est généralement compris entre environ 1 millimètres
 15 (mm) et 20 centimètres (cm). La différence de température entre la paroi du tube intérieur et la paroi du tube extérieur est habituellement comprise entre environ 25 et 300°C. La paroi du tube intérieur est maintenue à une température inférieure à celle de la paroi du tube extérieur. Un équilibre thermique s'établit entre les deux parois, de telle sorte que, de la tête vers le fond de colonne, on récupère les composés paraffiniques (n et iso), les composés monocycliques
 20 (mononaphtènes et mono-aromatiques), les composés dicycliques, les composés tricycliques. Les figures 1 à 4 montrent différentes formes de réalisation du procédé selon l'invention.

Sur la figure 1, la charge contenant des constituants de points d'ébullition supérieurs à environ 300°C est envoyée par la ligne 1 au réacteur 5 contenant le catalyseur d'hydrotraitement et
 25 l'hydrogène qui vient des lignes 2, 3 et 4. Dans les conditions opératoires précédemment décrites, la charge est presque totalement désulfurée, et déazotée. Elle est convertie en un effluent et sa teneur en pourcentage de carbones aromatiques est réduite.

L'effluent sortant par la ligne 6 est envoyé vers un séparateur 7 haute pression après injection
 30 préalable d'eau de lavage par une ligne non représentée sur la figure. L'eau de lavage contenant l'ammoniac et une partie de l'hydrogène sulfuré dissous, est évacuée du séparateur, par une ligne non représentée sur la figure. Les gaz provenant du séparateur 7 contiennent une forte teneur en hydrogène et sont évacués par la ligne 8 après un lavage éventuel permettant

l'élimination de l'hydrogène sulfuré, par une ligne non représentée sur la figure. Lesdits gaz contiennent également des hydrocarbures légers de 1 à 4 atomes de carbone qui sont évacués par la ligne 8. Lesdits hydrocarbures peuvent ensuite être utilisés, généralement après séparation avec l'hydrogène, dans le réseau fuel-gaz.

5

L'effluent liquide restant est ensuite acheminé vers un dispositif 14 de fractionnement par la ligne 9. Dans ce dispositif, on soutire en tête par la ligne 10, la fraction essence, qui pourra être utilisée comme charge de réformage catalytique, la fraction kérosène par la ligne 11, la fraction gazole par la ligne 12 et en fond un résidu d'huiles par la ligne 13 qui est envoyé vers une

10

colonne 24 de diffusion thermique.

Les fractions sont soutirées de la colonne 24 par les lignes 15 à 23. Les fractions soutirées par les lignes 15 à 19 sont envoyées dans un dispositif 30 de déparaffinage au solvant. Les fractions issues des lignes 25 à 29 ont des indices de viscosité élevées. Le produit de fond de

15

colonne 24 est recyclé par la ligne 31 vers la ligne 1 d'entrée de la charge. Les paraffines issues du déparaffinage sont recyclées par la ligne 32 au réacteur.

La forme de réalisation de la figure 2 diffère de celle de la figure 1 par le dispositif de déparaffinage 30 placé en sortie du dispositif 14 de fractionnement. L'opération de

20

déparaffinage est alors effectué sur le résidu huileux. Ce résidu déparaffiné est ensuite acheminé par la ligne 25 à la colonne 24 de diffusion thermique. Les fractions sont soutirées par les lignes 15 à 23. Les fractions issues des lignes 15 à 19 sont récupérées, les fractions 20 à 23 sont recyclées par la ligne 26 au réacteur 5. Les paraffines issues du déparaffinage sont recyclées au réacteur 5 par la ligne 27.

25

La figure 3 diffère de la figure 2 par la présence d'un second réacteur 31, situé en sortie du premier réacteur 5, contenant un catalyseur à base de zéolithe et de l'hydrogène nécessaire venant des lignes 3 et 4, ainsi que par un recyclage des fractions d'indices de viscosité faible au niveau du premier et du second réacteur. Ainsi, les fractions soutirées par les lignes 20 à 23,

30

sont recyclées au système réactionnel par la ligne 26. Ce recyclage est réalisé au premier réacteur 5 par la ligne 28, et au deuxième réacteur 31 par la ligne 29. De plus, les paraffines issues du déparaffinage sont recyclées au niveau du premier réacteur 5 par la ligne 34 et au niveau du second réacteur 31 par la ligne 33.

L'effluent sortant du premier réacteur par la ligne 6 est acheminé vers le deuxième réacteur 31 contenant le catalyseur d'hydrocraquage. Dans les conditions opératoires précédemment décrites, l'effluent issu du premier réacteur 5 est transformé en un effluent contenant, essentiellement du kérosène, de l'essence, du gazole et un résidu huileux. L'effluent issu du second réacteur 31 par la ligne 32 est envoyé dans un séparateur 7 haute pression, après injection préalable d'eau de lavage par une ligne non représentée sur la figure. L'eau de lavage contenant l'ammoniac et une partie de l'hydrogène sulfuré dissous, est évacuée du séparateur, par une ligne non représentée sur la figure. Les gaz provenant du séparateur 7 haute pression contiennent une forte teneur en hydrogène et sont évacués par la ligne 8 après un lavage éventuel permettant l'élimination de l'hydrogène sulfuré, par une ligne non représentée sur la figure. Lesdits gaz contiennent également des hydrocarbures légers de 1 à 4 atomes de carbone dans leur molécule et sont évacués par la ligne 8. Lesdits hydrocarbures peuvent ensuite être utilisés, après séparation avec l'hydrogène, dans le réseau fuel-gaz.

L'effluent liquide issu du séparateur 7 haute pression est envoyé par la ligne 9 à un dispositif 14 de fractionnement. Les étapes suivantes sont identiques à celles de la figure 2.

La réalisation du procédé illustrée sur la figure 4 est identique à celle de la figure 3 mais le dispositif 30 de paraffinage est situé en sortie de la colonne 24 de diffusion thermique et les paraffines obtenues à l'issue du déparaffinage sont recyclées au niveau du deuxième réacteur par la ligne 28.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée :

25 Exemple 1 :

On utilise le mode de réalisation schématisé sur la figure 2. La charge est un distillat de pétrole. Ses caractéristiques sont données dans le tableau 1.

30 La charge est envoyée dans un réacteur contenant un catalyseur, en présence d'hydrogène. Ledit catalyseur sous forme d'extrudés de 1,6 millimètres (mm) de diamètre, est à base de molybdène (15 % MoO_3), de nickel (5 % NiO), sur un support d'alumine γ (80 % d' Al_2O_3). Le réacteur est chauffé à la température d'environ 390°C. La vitesse spatiale horaire est d'environ

0,5 h⁻¹. La pression partielle d'hydrogène est égale à 14,8 MPa et le rapport H₂/HC est de 1600 Nm³/m³.

5 Dans ces conditions, la conversion en 375- °C est environ égale à 42,7 % en masse. Cette conversion est définie par le rapport entre la fraction massique de l'effluent ayant un point d'ébullition inférieur à 375°C moins la fraction de la charge à point d'ébullition inférieur à 375°C, et la fraction de la charge ayant un point d'ébullition supérieur à 375°C. La charge est alors convertie en un effluent contenant essentiellement du kérosène, de l'essence, du gazole et des huiles.

10

L'effluent issu du réacteur est envoyé vers un séparateur haute pression pour être fractionné en un effluent gazeux contenant de l'hydrogène sulfuré et de l'hydrogène, de l'ammoniac, et des hydrocarbures légers et qui est évacué, et en un effluent liquide qui est acheminé vers la colonne de distillation. Différentes fractions de la tête jusqu'au fond de la colonne sont
15 recueillies de la façon suivante : une fraction essence, une fraction kérosène, une fraction gazole et un résidu d'huiles en fond de colonne.

Le résidu d'huiles est déparaffiné au moyen de méthyl-isobutyl-cétone comme solvant. Il est ensuite analysé. Les paraffines issues du déparaffinage sont recyclées au réacteur. Les caractéristiques de la charge, ainsi que du résidu obtenu après déparaffinage au solvant, sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous: <i>Caractéristiques</i>	<i>Charge</i>	<i>Résidu</i>
Masse volumique à 15 °C (kg/m ³)	969,0	879,9
Indice de réfraction à 20°C	1,5474	1,4835
Viscosité cinématique à 40°C (mm ² /s)	250	72,41
Viscosité cinématique à 100°C (mm ² /s)	15,13	9,03
Indice de viscosité	34	98
Point d'écoulement (°C)	-27	-21
C _a (%)	29,3	4,84
C _p (%)	60,5	71,59
C _n (%)	10,2	23,57

C_a, C_p et C_n sont respectivement les teneurs en pourcentage de carbones aromatiques, paraffiniques et naphténiques.

5

Les qualités viscosimétriques de la charge et du résidu sont très différentes. La conversion étant limitée, l'indice de viscosité est également réduit, tout en restant égal à celui requis actuellement par les spécifications douanières.

10 De plus, les différentes étapes ont permis l'hydrogénation des composés aromatiques et l'ouverture des cycles naphténiques, ce qui se traduit par une diminution de la densité et une augmentation de l'indice de viscosité du résidu d'huiles, par rapport à la charge initiale.

Une partie du résidu circule ensuite dans une colonne de diffusion thermique, d'une hauteur de 2 mètres (m) et comprenant deux tubes placés l'un dans l'autre. Le résidu huileux circule dans l'espace formé par les parois des tubes. Cet espace est d'environ 0,25 millimètres (mm). La

15

différence de température entre la paroi du tube intérieur et la paroi du tube extérieur est d'environ 130°C.

La colonne de diffusion thermique possède 9 lignes de soutirages, qui permettent de recueillir des fractions de résidu. Les caractéristiques de ces fractions sont données dans le tableau 2 :

5

Tableau 2

Numéro des fractions	Masse volumique à 15°C (kg/m ³)	Indice de viscosité	C _a (%)	C _p (%)	C _n (%)
1	828,9	168	1,6	96,7	1,7
2	837,8	147	2,0	86,3	11,6
3	849,4	140	2,6	75,6	21,8
4	857,7	127	2,9	69,5	27,6
5	876,2	103	3,7	55,4	40,8
6	892,5	76	4,5	47,5	48
7	907,0	53	5,5	49,1	45,4
8	922,7	25	6,7	45,2	48,1
9	942,2	-24	8,9	43,1	48

C_a, C_p et C_n sont les teneurs respectives en pourcentages de carbones aromatiques, paraffiniques et naphténiques.

10

La diffusion thermique permet, à partir du résidu d'huiles possédant un indice de viscosité d'environ 98, d'obtenir différentes fractions d'huiles ayant des indices de viscosité différents (de -24 à 168). On obtient ainsi différentes compositions d'huiles.

15

Les trois fractions de tête de colonne ont chacune un indice de viscosité supérieur ou égal à 140. Elles sont pauvres en carbones aromatiques (avec une teneur de 1,6 à 2,6 %) et riches en carbones paraffiniques (avec une teneur de 76 à 97 %). Les fractions de fond de colonne (fractions 6 à 9) sont riches en carbones aromatiques (4,5 à 8,9 %) et carbones naphténiques

(45 à 48 %). Leurs indices de viscosité sont inférieurs à 100. Ces fractions sont alors recyclées au niveau de l'introduction de la charge.

Selon le choix du raffineur, les fractions 4 et 5, ayant des indices de viscosité compris entre environ 100 et 130, sont soit recyclées soit récupérées.

5

Exemple 2 :

On utilise la même charge que dans l'exemple 1 mais avec le mode de réalisation illustré sur la figure 3. Les caractéristiques de la charge sont présentées dans le tableau 3. On répète la première étape d'hydrotraitement catalytique dans le premier réacteur, contenant la charge, l'hydrogène et le catalyseur à base de nickel, de molybdène et d'alumine, ainsi que l'étape de fractionnement de l'effluent issu du premier réacteur.

L'effluent liquide obtenu en sortie du séparateur haute pression est introduit dans un second réacteur, en présence d'un deuxième catalyseur. Le second catalyseur comprend une zéolithe HY caractérisée par 13,6 % en masse de SiO_2 , 13,49 % en masse de MoO_3 , 2,93 % en masse de NiO , 5,09 % en masse de P_2O_5 sur un support de 64,89% en masse d' Al_2O_3 . Le paramètre cristallin α de la maille élémentaire est de $24,28 \cdot 10^{-10}$ m, la capacité de reprise en ions sodium est de 0,92, la surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. est de $600 \text{ m}^2/\text{g}$, la capacité d'absorption de vapeur d'eau à 25°C pour une pression partielle de 2,6 torrs (346,63 Pa) est de 13 % en masse et la répartition poreuse comprend environ 10% du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre $20 \cdot 10^{-10}$ m et $80 \cdot 10^{-10}$ m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à $20 \cdot 10^{-10}$ m.

Les conditions opératoires dans le second réacteur sont identiques à celles réalisées dans le premier réacteur (voir exemple 1).

Dans ces conditions, la conversion en 375°C est environ égale à 79,9 % en masse. L'effluent en sortie du second réacteur est envoyé dans un séparateur haute pression. L'effluent est ainsi fractionné en un effluent gazeux qui est évacué et en un effluent liquide.

L'effluent liquide parvient à la colonne de distillation. On recueille de la tête vers le fond de colonne, une fraction essence, une fraction kérosène, une fraction gazole et un résidu d'huiles.

Le résidu est déparaffiné au moyen de méthyl-isobutyl-cétone comme solvant et ses caractéristiques sont présentées dans le tableau 4. Les paraffines issues du déparaffinage sont partiellement recyclées au niveau des deux réacteurs.

5

Tableau 3

<i>Caractéristiques</i>	<i>Charge</i>	<i>Résidu</i>
Masse volumique à 15 °C (kg/m ³)	969,0	847,9
Indice de réfraction à 20°C	1,5474	1,4687
Viscosité cinématique à 40°C (mm ² /s)	250	35,51
Viscosité cinématique à 100°C (mm ² /s)	15,13	6,31
Indice de viscosité	34	129
Point d'écoulement (°C)	-27	-21
C _a (%)	29,3	2,80
C _p (%)	60,5	84,79
C _n (%)	10,2	12,41

C_a, C_p et C_n sont respectivement les teneurs en pourcentages de carbones aromatiques, paraffiniques et naphéniques.

10

L'indice de viscosité du résidu d'huiles (égal à 129), après passage dans les deux réacteurs successifs, est supérieur à celui de la charge (égal à 34), mais il est encore plus élevé que celui du résidu après passage dans un seul réacteur (égal à 98, voir exemple 1). Il en est de même pour la teneur en carbones paraffiniques.

15

Une partie du résidu d'huiles est envoyée dans la colonne de diffusion thermique, avec des caractéristiques et des conditions opératoires identiques à celles de l'exemple 1.

La séparation par diffusion thermique du résidu d'huiles en neuf fractions, donne les résultats regroupés dans le tableau 4:

20

Tableau 4

Numéro des fractions	Masse volumique à 15°C (kg/m ³)	Indice de viscosité	C _a (%)	C _p (%)	C _n (%)
1	818,9	205	0,7	93,2	6,1
2	824,3	182	0,7	92,8	6,5
3	829,4	162	0,8	79,7	19,8
4	833,1	154	0,9	77,1	22,0
5	842,4	128	0,9	64,4	34,7
6	852,8	122	1,1	63,5	35,4
7	865,2	100	1,5	59,4	39,1
8	881,1	81	2,2	54,8	43,0
9	918,4	55	6,4	50,9	42,7

Les indices de viscosité sont plus élevés que ceux obtenus en opérant comme décrit dans l'exemple 1. Il est possible de récupérer des fractions d'huiles 1 à 4, d'indices de viscosité compris entre 150 et 205, ainsi que les fractions 5 et 6 d'indices compris entre 120 et 130. Les fractions 7 à 9 sont recyclées au niveau de l'introduction de la charge.

REVENDICATIONS

1- Procédé de production d'huiles ayant un indice de viscosité élevé, à partir d'une charge contenant des constituants de points d'ébullition supérieurs à environ 300°C caractérisé en ce
5 que :

a) on fait réagir de l'hydrogène avec la charge ou avec un mélange de la charge avec au moins une fraction d'un courant de recyclage de l'étape c), en présence d'un catalyseur comprenant au moins une matrice amorphe non zéolithique et au moins un métal ou composé de métal du
10 groupe VIII de la classification périodique des éléments et/ou au moins un métal du groupe VI.B.

b) on fractionne au moins une partie de l'effluent obtenu à l'étape a) de façon à séparer au moins un résidu d'huiles renfermant en majorité, des constituants ayant des indices de viscosité
15 plus élevés que celui de la charge.

c) on fractionne par diffusion thermique au moins une partie du résidu d'huiles obtenu à l'étape b) en fractions d'huiles ayant des indices de viscosité élevés, le procédé étant en outre caractérisé en ce que les huiles sont séparées selon leur indice de viscosité.

20

2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape b) est précédée d'une étape d) de mise en contact d'au moins une partie de l'effluent obtenu à l'étape a), avec de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur comprenant au moins une zéolithe, au moins une matrice, et au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments
25 et/ou au moins un métal du groupe VI.B, l'effluent obtenu à l'étape d) étant envoyé à l'étape c).

3- Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel l'effluent obtenu à l'étape a) ou à l'étape d) est fractionné dans au moins un séparateur, en au moins un effluent gazeux qui est évacué et
30 en au moins un effluent liquide, qui est envoyé à l'étape b).

- 4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel on recycle au moins en partie les fractions non converties récupérées à l'étape a) ou d), soit au niveau de l'étape a), soit au niveau de l'étape d), soit partiellement dans ces deux étapes.
- 5 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel les courants de recyclage de l'étape c) sont des fractions issues de l'étape c) ayant des indices de viscosité faibles, qui sont recyclées soit au niveau de l'étape a), soit au niveau de l'étape d), soit partiellement dans ces deux étapes.
- 10 6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le résidu d'huiles obtenu à l'étape b), et/ou les fractions non recyclées soutirées à l'étape c) sont déparaffinés avec un catalyseur ou un solvant, les paraffines issues de ce déparaffinage étant recyclées soit au niveau de l'étape a) soit au niveau de l'étape d) soit partiellement dans ces deux étapes.
- 15 7-Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la matrice du catalyseur de l'étape a) est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, les silices-alumines, la magnésie, les argiles et les mélanges d'au moins deux de ces minéraux.
- 20 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le catalyseur de l'étape a) renferme une concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI.B et VIII comprise entre environ 5 et 40% en masse, et un rapport massique exprimée en oxydes métalliques entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII d'environ 20 à 1.
- 25 9- Procédé selon l'une des revendications 2 à 8 dans lequel la zéolithe du catalyseur de l'étape d) est une zéolithe acide HY caractérisée par un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 8 et 70; une teneur en sodium inférieure à environ 0,15 % en masse, déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin noté a , de la maille élémentaire compris entre environ $24,55 \cdot 10^{-10}$ mètres (m) et $24,24 \cdot 10^{-10}$ m; une capacité C_{Na} de reprise en ions sodium, exprimée en grammes (g) de sodium par 100 g de zéolithe modifiée, neutralisée puis
30 calcinée, supérieure à environ 0,85; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ 400 m²/g (mètre-carré par gramme); une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C pour une pression partielle de 2,6 torrs (soit 346,63 Pa), supérieure à environ 6 % en masse; une répartition poreuse comprenant entre environ 1 et 20 % du volume poreux

contenu dans des pores de diamètre situé entre environ $20 \cdot 10^{-10}$ et $80 \cdot 10^{-10}$ m, le reste du volume poreux étant contenu dans les pores de diamètre inférieur à $20 \cdot 10^{-10}$ m, une teneur massique en zéolithe comprise entre 2 et 80 % par rapport au catalyseur employé à l'étape d).

- 5 10- Procédé selon l'une des revendications 2 à 9 dans lequel la matrice du catalyseur de l'étape d) est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, l'alumine-oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le zircone, l'oxyde de titane, l'argile, ces composés étant utilisés seuls ou en mélanges.
- 10 11- Procédé selon l'une des revendications 2 à 10 dans lequel le catalyseur de l'étape d) renferme une concentration totale en oxydes de métaux des groupes VI.B. et VIII comprise entre environ 1 et 40 % en masse, le rapport massique exprimé en oxydes métalliques, entre métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre
15 masse.
- 20 12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape a) et l'étape d) du procédé sont effectuées à une pression absolue étant comprise entre environ 2 et 35 MPa, une température comprise entre environ 300 et 550°C, une vitesse spatiale horaire comprise entre environ 0,01 et 10 h^{-1} , en présence d'hydrogène, le rapport H_2/HC étant compris entre environ 50 et $5000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, les conditions de ces deux étapes étant identiques ou différentes.
- 25 13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel l'étape c) du procédé est effectuée dans au moins une colonne de diffusion thermique d'une hauteur comprise entre environ 0,5 et 30 mètres (m), comprenant deux tubes placés l'un dans l'autre, le résidu huileux circulant dans l'espace formé par ces deux tubes, l'espace entre ces deux tubes étant compris entre environ 1 millimètres (mm) et 20 centimètres (cm); la différence de température entre la paroi du tube intérieur et la paroi du tube extérieur étant comprise entre environ 25 et 300°C, la paroi du tube intérieur étant maintenue à une température inférieure à celle de la paroi du
30 tube extérieur.

FIG.1

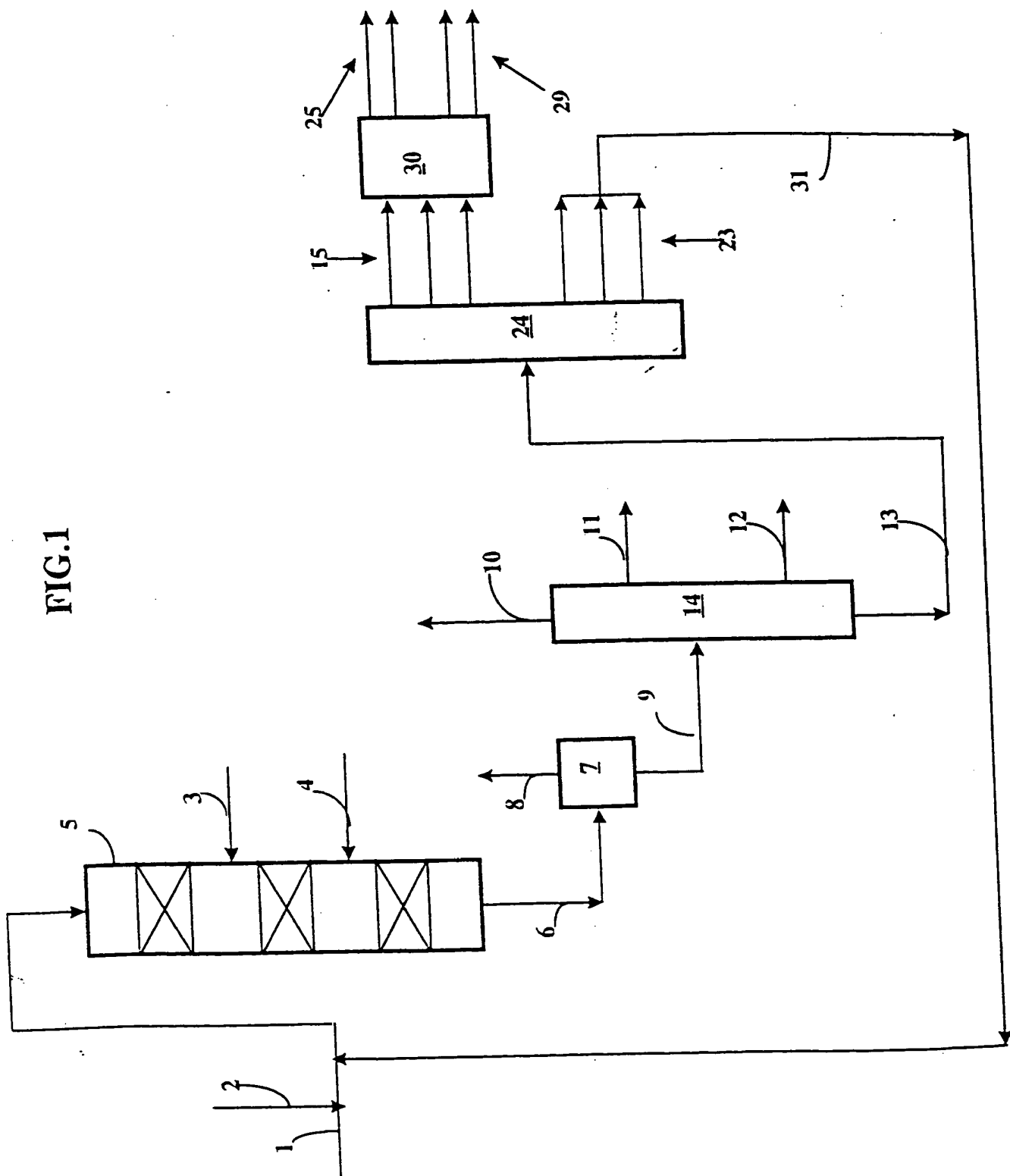


FIG. 2

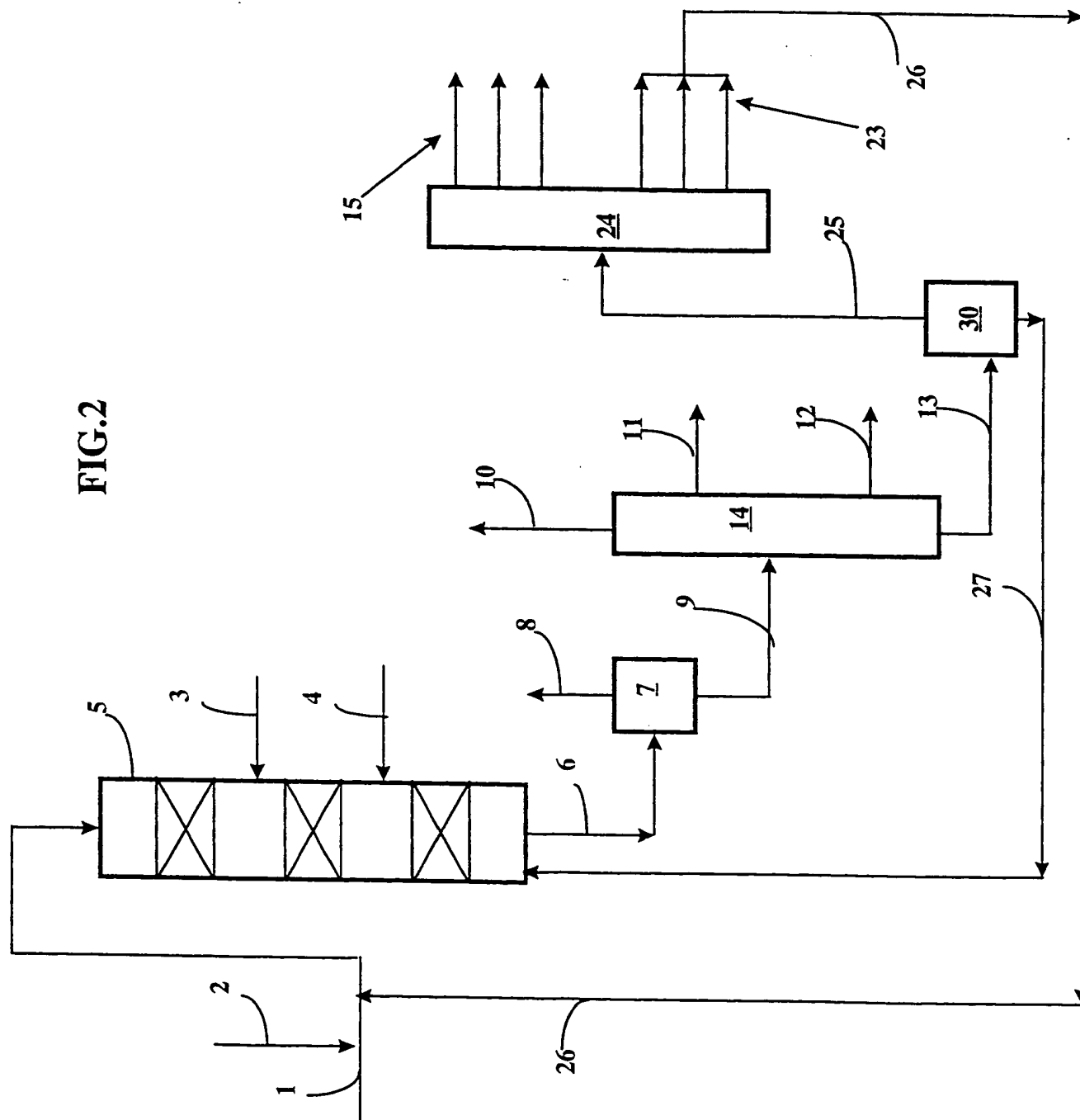
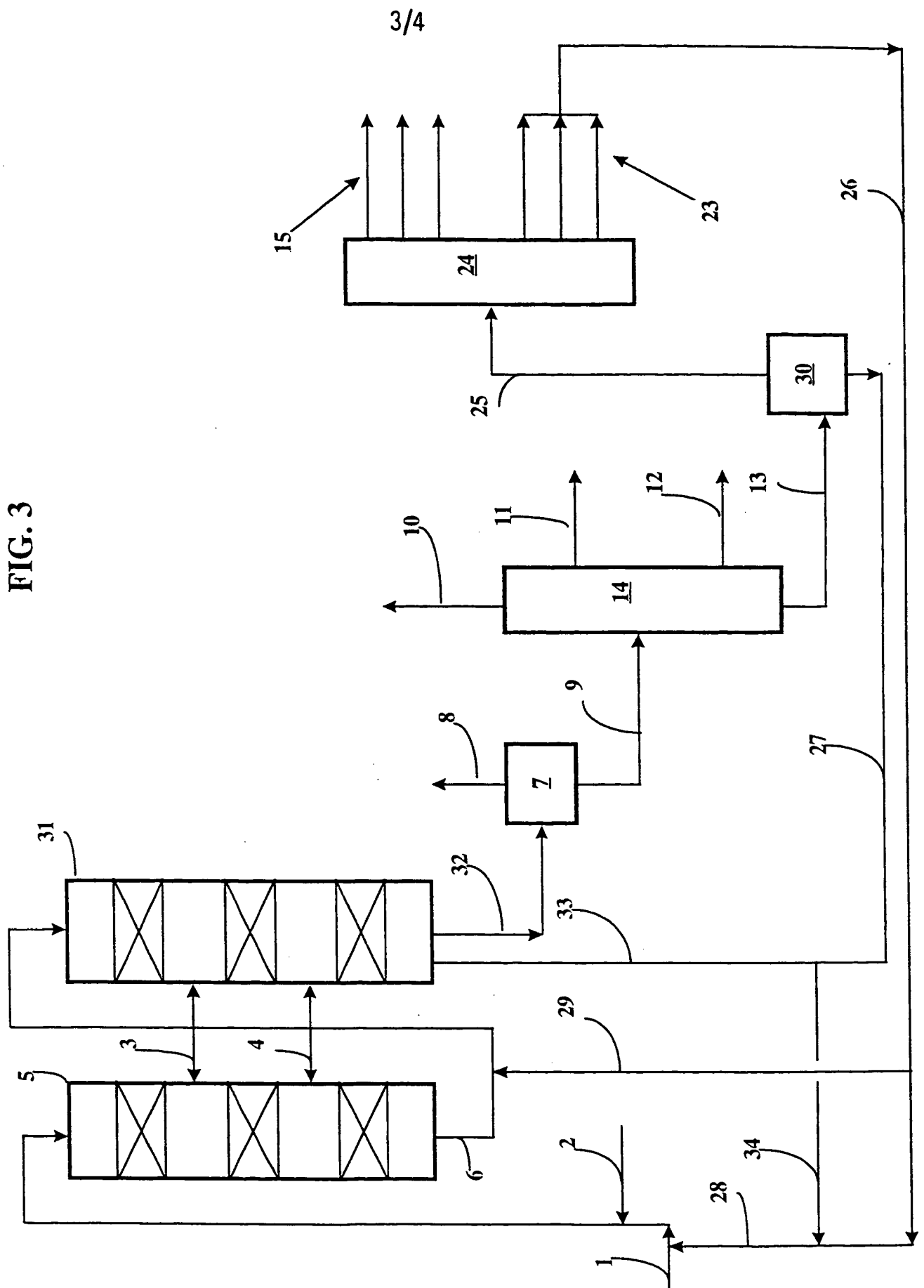


FIG. 3



3/4

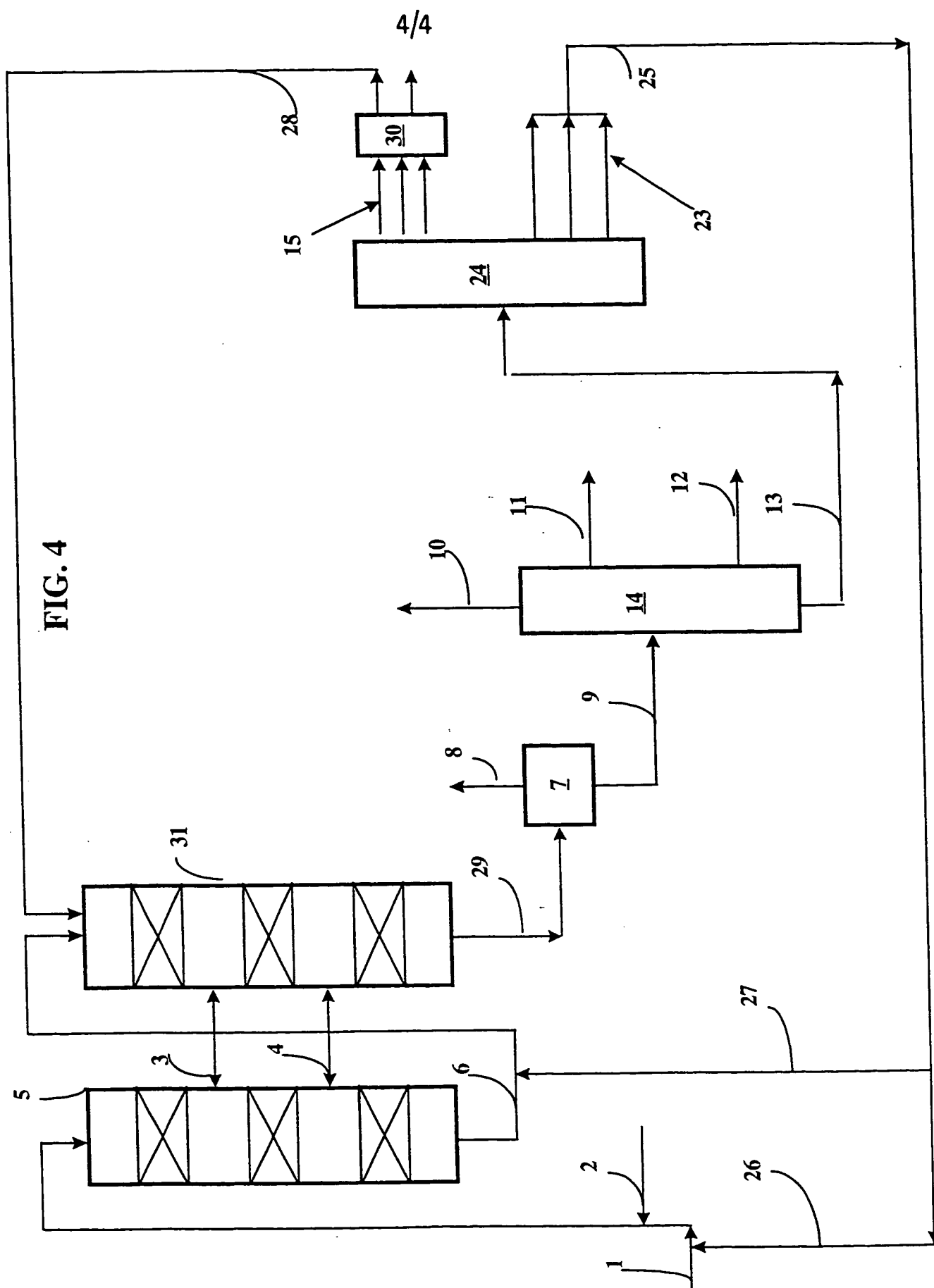


FIG. 4